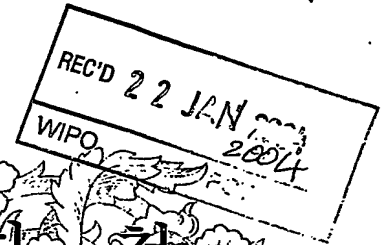


PCT/JP03/16813

PCT/JP03/16813



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0087934
Application Number

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원 년 월 일 : 2002년 12월 31일
Date of Application DEC 31, 2002

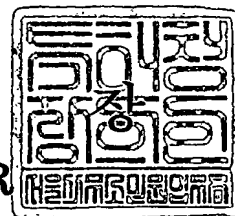
출원인 : 학교법인 한양학원 외 1명
Applicant(s) HANYANG HAK WON CO., LTD., et al.



2003 년 11 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002.12.31
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	화학기계적 연마용 슬러리 조성물, 이를 이용한 반도체소자의 표면 평탄화 방법 및 슬러리 조성물의 선택비 제어방법
【발명의 영문명칭】	Slurry composition for chemical mechanical polishing, method of planarizing surface of semiconductor device using the same and method of controlling selectivity of slurry composition
【출원인】	
【명칭】	학교법인 한양학원
【출원인코드】	2-1998-096893-2
【출원인】	
【명칭】	미츠비시 스미토모 실리콘 주식회사
【출원인코드】	5-2002-033229-7
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-043451-1
【포괄위임등록번호】	2002-093317-3
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-043461-9
【포괄위임등록번호】	2002-093318-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박재근
【성명의 영문표기】	PARK, Jea Gun
【주민등록번호】	590727-1090625
【우편번호】	463-706

【주소】 경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 건영아파트 1003동 1901호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 박진형
【성명의 영문표기】 PARK, Jin Hyung
【주민등록번호】 741002-1904410
【우편번호】 130-846
【주소】 서울특별시 동대문구 장안3동 466-1 우성원룸 315호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 카토 타케오
【성명의 영문표기】 KATOH, Takeo
【주소】 서울특별시 성동구 금호동 1가 633 벽산아파트 305동 104호
【국적】 JP
【발명자】
【성명의 국문표기】 백운규
【성명의 영문표기】 PAIK, Un Gyu
【주민등록번호】 640302-1841015
【우편번호】 135-794
【주소】 서울특별시 강남구 압구정2동 한양아파트 3동 114호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 13 면 13,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 42,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

화학기계적 연마용 슬러리 조성물에서 첨가제의 농도와 연마제의 크기에 대한 연마 제거 속도 의존성의 관계를 규명하여, 질화물층에 대한 산화물층의 제거 속도 선택비를 임의로 제어할 수 있는 슬러리 조성물 선택비 제어방법이 개시된다. 본 발명의 선택비 제어방법은, 질화물층에 대하여 산화물층을 선택적으로 연마하여 제거하기 위한 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법에 있어서, 상기 슬러리 조성물은 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 슬러리 조성물에서 상기 음이온성 첨가제의 농도를 변화시키면서 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비를 확인하는 단계; 및 상기 확인된 연마속도의 선택비를 기준으로 하여, 상기 슬러리 조성물의 원하는 선택비에 해당하도록 상기 음이온성 첨가제의 농도를 첨가함으로써 상기 슬러리 조성물의 선택비를 제어하는 단계를 포함한다.

【대표도】

도 17

【명세서】

【발명의 명칭】

화학기계적 연마용 슬러리 조성물, 이를 이용한 반도체소자의 표면 평탄화 방법 및 슬러리 조성물의 선택비 제어방법{Slurry composition for chemical mechanical polishing, method of planarizing surface of semiconductor device using the same and method of controlling selectivity of slurry composition}

【도면의 간단한 설명】

도 1 내지 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체소자의 표면 평탄화 방법을 설명하기 위한 공정단면도들이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학기계적 연마용 슬러리에서 첨가제의 농도에 따른 산화막 및 질화막의 제거속도를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명 및 종래 기술에 따른 세리아 슬러리의 제타 전위의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6은 pH 7에서 첨가제 농도에 따른 제타 전위의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 응집된 입자 크기 분포에 대한 본 발명의 첨가제의 효과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 연마제의 선택적 코팅관계를 도식적으로 나타낸 개략도이다.

도 9A 및 도 9B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 세리아 연마제와 산화막간의 접촉가능성을 도식적으로 보여주는 도면들이다.

도 10A 및 도 10B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 세리아 연마제와 질화막간의 접촉 가능성을 도식적으로 보여주는 도면들이다.

도 11A 및 도 11B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대한 TEM 사진(브라이트 모드)이다.

도 12A 및 도 12B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대한 TEM 사진(다크 모드)이다.

도 13은 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 산화막의 제거속도를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 질화막의 제거속도를 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 16은 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 평균 입자 크기를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 산화막과 질화막간의 선택비를 제어하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 그래프이다.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10,50 ; 기관 12 ; 패드층

14,52,70 ; 질화물층 16 ; 트랜치영역

18a, 18b, 18c, 54, 60 ; 산화물층

58, 64 ; 연마제 62a, 62b, 72a, 72b; 유효두께층

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <21> 본 발명은 화학기계적 연마용 슬러리 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비가 큰 세리아 슬러리 조성물과 이를 이용한 반도체소자의 표면 평탄화 방법 및 슬러리 조성물의 선택비를 제어하는 방법에 관한 것이다.
- <22> 화학기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing; CMP)는 가압된 웨이퍼와 연마 패드 사이에 존재하는 연마제에 의한 기계적인 가공과 슬러리의 케미컬에 의한 화학적 에칭이 동시에 일어나는 반도체 가공기술의 한 분야로서, 1980년대 말 미국의 IBM사에서 개발된 이래로 서브마이크론 스케일의 반도체 칩의 제조에 있어서 광역평탄화(Global Planarization) 기술의 필수 공정으로 자리잡고 있다.
- <23> CMP 공정에서 웨이퍼는 패드와 슬러리에 의해서 연마되어지며, 패드가 부착되어진 연마 테이블은 단순한 회전운동을 하고 헤드부는 연마 테이블과 반대 방향의 회전운동을 행하면서 일정 압력으로 가압을 하여준다. 웨이퍼는 진공에 의해 헤드부에 장착되며, 헤드부의 자체하중과 인가되는 가압력에 의해 웨이퍼 표면과 패드는 접촉하게 되고, 이 접촉면 사이의 미세한 틈 사이로 가공액인 슬러리가 유동을 하며, 슬러리 내부에 있는 연마입자와 패드의 표면 돌기들에 의해 기계적인 제거작용이 이루어지고, 동시에 슬러리 내의 화학성분에 의해 화학적인 제거작용이 이루어진다. CMP 공정에서 패드와 웨이퍼간의 가압력에 의해 웨이퍼의 표면 돌출부의

상부에서부터 접촉이 이루어지고, 이 부분에 압력이 집중되어 상대적으로 높은 표면 제거속도를 가지게 되며, 가공이 진행되어 갈수록 이러한 돌출부는 점점 줄어들면서 광역평탄화가 이루어진다.

<24> 슬러리 조성물의 종류는 연마되는 대상의 종류에 따라 크게 옥사이드용 슬러리, 금속용 슬러리, 폴리실리콘용 슬러리로 구분된다. 옥사이드용 슬러리는 층간절연막 및 STI(Shallow Trench Isolation) 공정에 사용되는 실리콘산화물층(SiO_2 Layer)을 연마할 때 사용되는 슬러리로서, 크게 연마제 입자, 탈이온수, pH 안정제 및 계면활성제등의 성분으로 구성된다. 이중 연마제 입자는 연마기계로부터 압력을 받아 기계적으로 표면을 연마하는 작용을 하는 것으로 주로, 실리카(SiO_2), 세리아(CeO_2), 알루미나(Al_2O_3) 등이 사용된다.

<25> 특히, 세리아 슬러리는 STI 공정에서 실리콘산화물층을 연마하기 위해 널리 사용되고 있으며, 이때 연마 스톱퍼층으로서 실리콘질화물층이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시키기 위해 첨가제가 세리아 슬러리에 첨가되기도 하지만, 이경우에는 질화물층 제거속도 뿐만아니라 산화물층 제거속도도 감소하여 실질적으로 선택비가 향상되지 않으며, 세리아 슬러리의 연마제는 통상적으로 실리카 슬러리의 연마제 보다는 크기 때문에 웨이퍼 표면에 스크래치를 유발시키는 문제가 있다.

<26> 한편, 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비가 작은 경우에는 인접한 질화물층 패턴의 손실로 인하여 산화물층이 과잉 제거되는 디싱(dishing) 현상이 발생되어 균일한 표면 평탄화를 달성할 수 없다는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 27> 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 화학기계적 연마용 슬러리 조성물에서 첨가제의 농도와 연마제의 크기에 대한 연마 제거속도 의존성의 관계를 규명하여, 세리아 연마제를 사용하고도 충분한 산화물층 제거속도를 실현할 수 있는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물을 제공하는 데 있다.
- 28> 본 발명의 다른 목적은, 상기 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 반도체소자의 표면을 평탄화하는 방법을 제공하는 데 있다.
- 29> 본 발명의 또다른 목적은, 사용자의 의도에 따라 본 발명의 슬러리 조성물의 제거속도 선택비를 제어할 수 있는 슬러리 조성물의 선택비 제어방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- 30> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 슬러리 조성물은, 질화물층에 대하여 산화물층을 선택적으로 연마하여 제거하기 위한 화학기계적 연마용 슬러리 조성물로서, 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비가 40:1 이상이 되도록 상기 음이온성 첨가제의 농도가 제어되어 첨가된 것을 특징으로 한다.
- 31> 상기 세리아 연마입자는 다결정 입자인 것이 제거속도 선택비의 향상 측면에서 바람직하다. 또한, 상기 음이온성 첨가제는 예를 들어, 수용성 폴리아크릴산 (polyacrylic acid) 또는 수용성 폴리카복실레이트(polycarboxylate)를 사용할 수 있으며, 상기 음이온성 첨가제의 농도는 전체 슬러리 조성물에 대하여 0.1 내지 0.6 중량%가 되는 것이 향상된 선택비를 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다.

<32> 상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 반도체소자의 표면 평탄화 방법은, 표면에 단차가 형성되어 있으며, 상기 단차의 상위측 표면에 적어도 질화물층이 형성된 반도체기판을 준비하는 단계; 상기 단차를 매립하면서 상기 반도체기판의 표면을 평탄화하기 위한 산화물층을 상기 질화물층의 표면위로 소정의 두께가 유지되도록 증착하는 단계; 상기 질화물층의 표면이 노출되도록 상기 산화물층을 화학기계적 연마공정에 의해 제거하는 단계로서, 상기 화학기계적 연마공정에서는 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비가 40:1 이상이 되도록 상기 음이온성 첨가제의 농도가 제어되어 첨가된 슬러리 조성물을 사용하는 것을 특징으로 한다.

<33> 상기 단차는 상기 반도체기판의 표면에 형성된 트랜치영역일 수도 있으며, 일측이 돌출부이고 이에 접하는 부분이 오목부인 형태일 수도 있다. 한편 상기 산화물층은 실리콘산화물층이며, 상기 질화물층은 실리콘질화물층일 수 있다.

<34> 한편, 화학기계적 연마 공정에서 상기 질화물층의 표면이 노출되기 전까지 실리카 슬러리를 사용하여 일정한 두께로 상기 산화물층을 화학기계적 연마공정에 의해 제거하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

<35> 한편, 본 발명의 또다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 슬러리 조성물의 선택비 제어방법은, 질화물층에 대하여 산화물층을 선택적으로 연마하여 제거하기 위한 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법에 있어서, 상기 슬러리 조성물은 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 슬러리 조성물에서 상기 음이온성 첨가제의 농도를 변화시키면서 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비를 확인하는 단계; 및 상기 확인된 연마속도의 선택비를 기준으로 하여, 상기 슬러리 조성물의 원하는 선택비에 해당

하도록 상기 음이온성 첨가제의 농도를 첨가함으로써 상기 슬러리 조성물의 선택비를 제어하는 단계를 포함한다.

- <36> 본 발명에 의하면, 세리아 슬러리에서 음이온성 첨가제를 일정한 제어된 범위내에서 첨가함으로써 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시킬 수 있으며, 첨가제의 농도를 변화시켜 슬러리 조성물의 연마속도 선택비를 원하는 바에 따라 제어할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 세리아 슬러리 조성물에서 연마입자가 일정한 크기 이상의 다결정 입자인 것을 사용함으로써 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시킬 수 있다.
- <37> 이하 첨부된 도면들을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 본 실시예들은 본 발명을 한정하는 것이 아니라, 본 발명의 구체적인 실시예로서 본 발명의 사상을 당업자가 쉽게 이해할 수 있도록 단순히 예시한 것에 불과하다.
- <38> 도 1 내지 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체소자의 표면 평탄화 방법이 적용되는 STI(Shallow Trench Isolation) 공정을 설명하기 위한 공정단면도들이다.
- <39> 도 1을 참조하면, 예를 들어 실리콘 단결정으로 이루어진 기판(10)상에 실리콘산화물(SiO_2)로 된 패드층(12) 및 실리콘질화물(Si_3N_4)로 이루어진 질화물층(14)을 형성한 후, 소자 활성영역 사이를 전기적으로 분리하기 위한 트렌치영역(16)을 정의하는 포토레지스트 패턴(도시안됨)을 형성하고, 이를 식각마스크로 하여 상기 질화물층(14)을 식각하고, 이를 식각마스크로 하여 상기 패드층(12) 및 기판(10)을 소정 깊이 만큼 식각하여 트렌치영역(16)을 형성한다. 이어서 상기 트렌치영역(16)을 갭필(gap fill)하며 상기 질화물층(14)의 표면으로부터 일정한 높이 이상이 되도록 실리콘산화물로 이루어진 산화물층(18a)을 증착시킨다.

- 40> 이어서, 도 2를 참조하면, 상기 산화물층(18a)에 대하여 실리카 슬러리 조성물을 사용하여 1차 화학기계적 연마공정을 수행한다. 실리카계 슬러리를 사용하는 것은 일반적으로 실리카 슬러리의 연마제가 세리아 슬러리의 연마제보다 작기 때문에 표면의 요철부가 존재하는 산화물층(18a)에 대하여 연마 효율이 높기 때문이다.
- 41> 계속하여 도 3을 참조하면, 질화물층(14)의 표면이 노출될 때까지 도 2에서 질화물층(14)상에 잔류하는 산화물층(18b)에 대하여 2차 화학기계적 연마공정을 수행하여, 트렌치영역(16)내에만 산화물층(18c)이 매립되도록 한다. 2차 화학기계적 연마공정에서는 본 발명에 따른 세리아 슬러리가 사용된다.
- 42> 상기 2차 화학기계적 연마공정에서는 질화물층(14)이 산화물층(18c)에 대한 연마 스톱퍼층의 역할을 하기 때문에 이들 양자간에 연마속도의 선택비가 높아야 한다. 만약에 질화물층(14)과 산화물층(18c) 간에 연마속도 선택비가 작다면, 연마공정 동안에 질화물층(14)의 연마와 더불어 산화물층(18c)이 더욱 연마되는 디싱 현상이 발생되기 때문에 표면 평탄화가 균일하게 이루어지지 못한다.
- 43> STI CMP 공정에서 사용되는 슬러리에 대하여, 산화물층과 질화물층 사이의 제거속도 선택비는 STI 공정 마진과 궁극적으로는 수율을 결정하는 중요한 팩터가 된다. 산화물층의 연마에서 널리 사용되는 실리카 슬러리와 비교하여 세리아 슬러리는 연마 제거속도의 선택비가 크지만 연마제의 크기가 크기 때문에 웨이퍼에 스크래치를 발생하기 쉽다.
- 44> 이에 본 발명자들은 질화물층에 대한 산화물층의 연마 제거속도의 선택비가 큰 화학기계적 연마용 슬러리 조성물을 제조하였으며, 이들 슬러리 조성물에서 첨가제의 농도 변화와 연마제의 크기에 따라 연마 제거속도의 선택비의 변화를 알아보기 위해 다음과 같은 실험 및 측정을 수행하였다.

45> 먼저, 8" 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 산화막으로서 화학기상증착법에 의해 PETEOS(Plasma Enhanced Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate)막을 형성하였으며, 질화막을 저압 화학 기상증착(LPCVD)법으로 형성하였으며, 각기 그 두께가 7000 Å 및 1500 Å가 되도록 하였다. 이들 산화막 및 질화막에 대한 연마는 단일 연마 헤드와 연마 플래튼을 갖는 Strasbaugh 6EC를 사용하였다. 패드로서는 Rodel사의 IC1000/Suba IV 패드를 사용하였으며, 하강력(Down force)으로 인가된 연마압력은 4 psi(pounds per square inch)이며, 백압력(backpressure)는 0으로 하였다. 헤드와 테이블의 회전속도는 70 rpm으로 하였으며, 패드와 웨이퍼 사이의 상대속도는 250 fpm(feet per minute)으로 하였다. 슬러리 유량은 100 cm³/min으로 하였으며, 연마시간은 30초로 하였다. 각 연마공정 전에 다이아몬드 드레서로 엑시튜(ex-situ) 콘디셔닝을 수행하였으며, CMP 전후 막의 두께는 NANO 메트릭사의 나노스펙(Nanospec) 180으로 측정하였다.

46> 본 발명에 따른 슬러리 조성물로서 세리아 슬러리의 선택비를 향상시키기 위해 상업적으로 판매되는 세리아 슬러리에 대하여 음이온성 첨가제를 첨가하였다. 본 발명에서는 수용성 폴리아크릴산을 포함한 다양한 종류의 음이온성 유기 첨가제를 사용할 수 있으나, 본 실시예에서는 수용성 폴리카복실레이트를 사용하였으며, 폴리카복실레이트가 첨가된 슬러리를 탈이온수로 희석시켜, 세리아 연마제의 고체함량(solid loading)이 1 중량%가 되도록 하였다. 세리아 슬러리의 수소이온지수(pH)는 7.1이었다.

47> 서스펜션의 전기역학적 거동은 메텍 어플라이드 사이언스(Metec Applied Science)의 ESA-8000으로 관찰하였으며, 세리아 연마제, 산화막 및 질화막 표면의 제타전위는 오츠카 전기사의 ELS-800으로 측정하였다. 이외에도 TEM 및 SEM을 이용한 고해상도의 사진을 찍었으며, 연마제의 X선 회절도 측정하였다.

<48> 세리아 연마제에 대한 TEM 및 SEM사진에 의하면, 세리아 연마제는 흡실리카(fumed silica) 연마제가 일반적으로 구형입에 비하여 다면체 형상을 하고 있다. 다면체 형상은 구형을 띠는 흡 실리카 연마제가 점접촉(point contact)하는 데 비하여, 면접촉(plane-contact)을 가능하게 하기 때문에 잠재적으로 제거속도를 가속화시킬 수 있도록 해준다. TEM 사진으로부터 세리아 연마제의 1차 입자 크기는 20 내지 50 nm 정도이며, SEM 사진으로부터 세리아 연마제의 2차 입자 크기는 400 nm 정도로 나타났다. 또한, TEM 이미지에서 브라그 회절(Bragg diffraction)에 기인한 콘트라스트는, 실리카 연마제가 비정질 구조를 갖는 데 비하여 세리아 연마제는 결정 구조를 가지는 것을 보여주고 있으며, 세리아 연마제에 대한 X선 회절 프로파일은 세리아 연마제가 CeO_2 의 플루오라이트(fluorite) 구조를 갖는 것을 보여준다.

<49> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학기계적 연마용 슬러리에서 첨가제의 농도에 따른 산화막 및 질화막의 제거속도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

<50> 도 4로부터, 첨가제가 없는 세리아 슬러리의 질화물에 대한 산화물의 제거속도 선택비는 4.8임을 알 수 있다. 반면에 도 4에 도시하지는 않았지만, 실리카 슬러리의 경우는 산화물의 제거속도와 질화물의 제거속도가 각기 1879 Å/min과 467 Å/min으로 그 선택비가 4.0이었다. 이러한 사실은 첨가제가 없는 경우에는 세리아 연마제가 선택비 향상에 크게 기여하지 못함을 말해준다고 할 수 있다. 한편, 첨가제가 없는 경우 세리아 슬러리의 제거속도가 실리카 슬러리에 비하여 큰 이유는 세리아 슬러리의 면접촉 가능성과 산화물층과 세리아 연마제 사이의 Ce-O-Si 결합을 갖는 직접적인 화학반응에 기인한 것으로 판단된다.

<51> 한편, 도 4로부터 첨가제의 농도가 증가할 수록 산화물층의 제거속도는 점진적으로 감소함에 비하여, 질화물층의 제거속도는 첨가제의 농도가 10% 부근(화살표 부근)에서 급격히 감소

함을 알 수 있다. 따라서 첨가제의 농도가 10%(즉, 0.1 중량%)에서 60%(즉, 0.6 중량%)의 범위 내에서는 질화물층에 대한 산화물층의 연마 제거속도 선택비가 적어도 40:1 이상으로 매우 바람직하게 나타남을 알 수 있다.

<52> 도 5는 세리아 슬러리의 제타 전위의 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 5에서 가로축은 ESA(Electrokinetic Sonic Amplitude)값으로서 제타 전위와 동일한 신호를 나타내는 밀접한 관련이 있는 측정값이다. 도 5로부터, 세리아 슬러리에 분산제와 본 발명에 따른 폴리카복실레이트등의 음이온성 첨가제를 넣은 경우 제타 전위값은 더욱 음의 값을 가지며, 화학기계적 연마시 수소이온지수가 7이며, pH=7에서 첨가제의 유무에 따라 세리아 연마제의 제타 전위는 큰 차이를 보여주고 있지 못한다. 따라서 도 4에서와 같이 첨가제의 유무에 따라 연마 제거속도의 선택비가 크게 차이가 나는 것을 제타 전위의 차이로 설명할 수 없다.

<53> 도 6은 pH 7에서 첨가제 농도에 따른 제타 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 6에서 화살표로 표시된 부분은 도 4에서 화살표로 표시된 부분에 대응하는 곳으로서, 질화물층의 제거 속도가 급격히 변화하는 지점을 나타내고 있지만, 이 농도 주변에서의 연마제의 제타 전위값은 이 지점에서의 어떠한 급격한 임계적 의미를 나타내고 있지 못하다. 따라서 질화물층의 제거 속도는 연마제의 제타 전위로는 설명할 수 없다.

<54> 도 7은 응집된 입자 크기 분포에 대한 본 발명의 첨가제의 효과를 나타내는 그래프이다. 도 7에서 슬러리 조성물의 혼합비는 연마제 : 첨가제 : 탈이온수를 나타내며, 괄호안의 수치는 첨가제 함유 농도(%)를 나타낸다. 사용된 첨가제는 수용성 폴리아크릴산이며, 가로축은 응집된 입자의 직경을 나타내며, 가로축은 이들의 분포를 나타내는 MDF(Mean Difference Fraction)값을 나타낸다. 도 7로부터 첨가제 농도가 20%에서 0%로 희석되는 동안 응집된 연마제 입자의

크기는 거의 변하지 않음을 알 수 있으며, 따라서 응집된 연마제 입자 크기의 분포는 질화물층에 대한 산화물층의 높은 선택비를 설명할 수 없다.

<55> 한편, 본 발명자들은 pH=7에서 세리아 연마제, 산화막 및 질화막의 표면에서의 제타 전위를 측정하였으며, 그 결과는 표1에 나타냈다.

<56> 【표 1】

종 류	세리아 연마제	산화막	질화막
제타 전위 (mV)	~0	- 40	+ 25

<57> 표1에서 보여지는 바와 같이, 세리아 연마제 표면의 제타 전위는 0의 값을 나타내며, 산화막의 표면은 음의 값을 나타내는 반면에 질화막은 양의 값을 나타냄을 알 수 있다. 산화막과 질화막 사이의 이러한 제타 전위의 차이는 막 표면에 대한 음이온성 첨가제의 선택적 코팅을 유발하게 된다. 즉, 음이온성의 첨가제와 양의 제타 전위값을 갖는 질화막 사이에 정전력이 발생함으로써 첨가제는 산화막의 표면보다도 질화막의 표면에 더 잘 코팅이 된다.

<58> 도 8은 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 첨가제와 연마제의 선택적 코팅관계를 도식적으로 나타낸 개략도이다.

<59> 도 8을 참조하면, 요철이 형성된 기판(50)의 블록부 표면에 실리콘질화물층(52)이 형성되어 있으며, 이들 사이의 트렌치영역내에는 실리콘산화물층(54)이 형성되어 있다. 실리콘질화물층(52)의 표면은 표1에서 보여지는 바와 같이 제타 전위가 양의 값을 가지기 때문에 음이온성 첨가제(56)가 실리콘산화물층 (54)의 표면에서 보다 많이 코팅이 되며, 이러한 실리콘질화물층(52)에 대한 음이온성 첨가제(56)의 선택적 코팅은 연마제(58) 입자가 막의 표면과 직접 접촉하는 것을 방해한다. 이것은 질화물층의 연마 제거속도를 매우 낮게 하는 요인이 된다.

<60> 도 9A 및 도 9B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 세리아 연마제와 산화막간의 접촉 가능성을 도식적으로 보여주는 도면들이며, 도 9A는 첨가제의 농도가 상대적으로 낮은 경우이며, 도 9B는 첨가제의 농도가 상대적으로 높은 경우이다.

<61> 도 9A 및 도 9B를 참조하면, 산화물층(60)의 표면에 각기 낮은 농도의 음이온성 첨가제의 흡착에 의해 형성되는 상대적으로 낮은 유효두께(effective thickness) "H1"을 갖는 보호층(62a)과 높은 농도의 음이온성 첨가제의 흡착에 의해 형성되는 상대적으로 높은 유효두께 "H2"를 갖는 보호층(62b)이 형성된다. 화학기계적 연마 공정 동안에 연마 패드의 운동에 의해 연마제(64)에는 쉼어 스트레스(shear stress, 66)가 인가되어 일정한 역학적 에너지를 갖게 된다. 이러한 역학적 에너지가 보호층(62a, 62b)을 깨트리기에 충분하면, 연마제(64)는 산화물층(60)의 표면에 도달하여 산화물층(60)과 직접적으로 화학기계적 반응을 일으킨다. 첨가제의 농도가 상대적으로 낮은 도 9A의 경우 유효두께 "H1"가 낮기 때문에 연마제(64)와 산화물층(60)의 접촉 가능성이 높고, 따라서 산화물층(60)의 제거 속도가 크게 되며, 첨가제의 농도가 상대적으로 높은 도 9B의 경우 유효두께 "H2"가 높기 때문에 연마제(64)와 산화물층(60)의 접촉 가능성이 낮으며, 따라서 산화물층(60)의 제거 속도가 작게 된다.

<62> 도 10A 및 도 10B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 세리아 연마제와 질화막간의 접촉 가능성을 도식적으로 보여주는 도면들이며, 도 10A는 첨가제의 농도가 상대적으로 낮은 경우이며, 도 10B는 첨가제의 농도가 상대적으로 높은 경우이다.

<63> 도 10A 및 도 10B를 참조하면, 질화물층(70)의 표면에 각기 높은 농도의 음이온성 첨가제의 흡착에 의해 형성되는 상대적으로 낮은 유효두께(effective thickness) "H1"을 갖는 보호층(72a)과 높은 농도의 음이온성 첨가제의 흡착에 의해 형성되는 상대적으로 높은 유효두께 "H2"를 갖는 보호층(72b)이 형성된다. 전술한 바와 같이, 화학기계적 연마 공정 동안에 연마 패

드의 운동에 의해 연마제(64)에는 쉬어 스트레스(66)가 인가되지만, 산화물층(60)에 비하여 질화물층(70)의 표면에 형성되는 보호층(72a, 72b)의 유효두께들이 훨씬 크기 때문에 첨가제의 농도가 상대적으로 낮은 도 10A의 경우나 첨가제의 농도가 상대적으로 높은 도 10B의 경우 연마제(64)와 질화물층(70)의 접촉 가능성이 모두 낮으며, 따라서 질화물층(70)의 연마 제거 속도가 작게 된다.

64> 한편, 본 발명자들은 연마제 입자의 크기가 질화물층에 대한 산화물층의 연마 제거속도 선택비에 끼치는 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 실험 및 측정을 하였다.

65> 먼저, 두가지 종류의 세리아 연마제를 준비하였다. 하나는 출발물질로서 세리움 카보네이트(cerium carbonate)를 사용하여 고상 치환반응법(solid-state displacement reaction method)에 의해 형성한 세리아 연마제로서 이하에서 이러한 세리아 연마제를 포함하는 슬러리를 '슬러리 A'로 칭한다. 다른 하나는 출발물질로서 세리움 나이트레이트(cerium nitrate)를 사용하여 습식 화학침전법(wet chemical precipitation method)에 의해 형성한 세리아 연마제로서 이하에서 이러한 세리아 연마제를 포함하는 슬러리를 '슬러리 B'로 칭한다.

66> 두 슬러리에 대하여 선택비의 개선 효과를 알아보기 위해 음이온성 첨가제인 수용성 폴리카복실레이트를 첨가하였으며, 탈이온수로 희석하여 세리아 연마제의 고체 함량이 1 중량%가 되도록 하였다.

67> 도 11A 및 도 11B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대한 TEM 사진(브라이트 필드)이다. 도 11A 및 도 11B로부터, 슬러리 B는 그 크기가 40 내지 60 nm의 단결정 입자들이 모여서 구성되며, 슬러리 A는 그 크기가 100 nm 이상이 되는 입계를 갖는 다결정 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

<68> 도 12A 및 도 12B는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대한 TEM 사진(다크 필드)이다. 도 12A 및 도 12B로부터, 슬러리 B에서 입자들은 불규칙한 결정 방향을 나타내는데 비하여 슬러리 A에서는 다결정의 연마제가 작은 입제각을 갖는다. 이것은 연마 공정 동안에 인가된 쉬어 스트레스에 의해 슬러리 B내의 연마제들이 슬러리 A에서보다 더 작은 입자들로 될 것으로 생각된다.

<69> 도 13은 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 산화막의 제거속도를 나타낸 그래프이다. 도 13으로부터, 첨가제가 없는 경우 슬러리 B의 산화막 제거 속도는 슬러리 A에 비하여 절반 정도에 불과하다. 슬러리 A의 경우에는 첨가제의 농도가 0.40 중량%가 되기까지 제거 속도가 거의 감소하지 않지만, 슬러리 B의 경우에는 첨가제의 농도가 0.08 중량 % 부근에서 급격히 감소함을 알 수 있다. 따라서 입자의 크기가 선택비에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

<70> 도 14는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 질화막의 제거속도를 나타낸 그래프이다. 도 14로부터, 첨가제가 없는 경우 슬러리 A 및 B 모두에 있어서 질화물층에 대한 산화물층의 제거 속도비는 5 : 1로서 전형적인 실리카 슬러리와 비슷하지만, 첨가제의 농도가 증가하면서 슬러리 A 및 B 모두에 있어서 질화물층의 제거 속도는 급격히 감소하여, 약 0.10 중량% 부근에서 거의 포화됨을 알 수 있다.

<71> 도 15는 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 입자의 제타 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 15로부터, 슬러리 A 및 슬러리 B에 있어서 실험 범위 내의 어떤 첨가제 농도에서도 제타 전위값은 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 막 표면의 제타 전위는 입자 특성에 독립적이기 때문에 슬러리 A 및 B에 있어서 입자와 막 표면사이의 정전적

상호작용(electrostatic interaction)은 거의 같다고 생각된다. 따라서, 슬러리 A 및 B의 제거 속도의 차이는 곧바로 이러한 정전적 상호작용으로 설명할 수는 없을 것으로 생각된다.

<72> 도 16은 본 발명에 따른 슬러리 조성물 A 및 B에 대하여 첨가제 농도에 따른 평균 입자 크기를 나타낸 그래프이다. 도 16으로부터, 슬러리 B의 경우 측정된 입자 크기는 약 130 내지 170 nm 정도로서 실험된 첨가제의 전 농도 범위에서 큰 변화를 보여주지 않으나, 슬러리 A의 경우 입자 크기는 150 nm에서 300 nm까지 첨가제의 농도 증가에 따라 증가하게 된다. 도 11A와 도 11B와 비교하여, 슬러리에서 연마제는 다소 응집됨을 알 수 있으며, 연마 동안에 슬러리 B에 있는 연마제는 슬러리 A에 있는 연마제 보다는 작은 입자들로 부서지는 것으로 생각된다.

<73> 이상으로부터, 질화물층에 대한 산화물층의 제거 속도 선택비를 제어하기 위한 첨가제가 슬러리에 첨가되지 않은 경우에는 슬러리 A에서와 같은 큰 입자와 슬러리 B에서와 같은 작은 입자 모두가 산화물층 및 질화물층 표면과 직접적으로 접촉이 되어 표면의 연마 제거에 기여한다. 그러나 첨가제의 농도가 증가할 수록 막 표면에 흡착되는 첨가제의 양이 많아지게 되며, 이때 작은 연마제 입자는 큰 연마제 입자의 경우에 비하여 막 표면에 접근하기가 어렵게 된다. 한편, 동일한 첨가제 농도에서 질화막에 대한 흡착량이 산화막이 경우보다 크기 때문에 비록 큰 연마제 입자인 경우에도 막 표면에 접근하기가 어렵게 된다.

<74> 결론적으로, 화학기계적 연마에서 연마제 모폴로지와 첨가제 농도의 영향을 살펴보면, 작은 연마제 입자를 갖는 슬러리의 경우 큰 연마제 입자를 갖는 슬러리에 비하여 첨가제의 농도의 증가와 함께 산화막 제거 속도가 보다 급격히 떨어지게 되며, 질화막의 제거 속도에서는 양자가 비슷한 경향을 보여준다.

- 75> 이상의 결과들로부터, 본 발명의 슬러리 조성물에서 질화물층에 대한 산화물층의 연마 제거 속도 선택비를 작업자가 원하는 바에 따라 최적화된 조건으로 적절히 제어하여 사용할 수 있다.
- 76> 도 17은 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 산화막과 질화막간의 선택비를 제어하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 그래프이다. 도 17에서 A1은 첨가제의 농도 변화에 따라 기준 슬러리의 산화물층에 대한 연마 제거 속도의 변화를 나타내며, B1은 작업자가 사용하려는 비교 슬러리의 산화물층에 대한 연마 제거 속도의 변화를 나타낸 것이다. 또한, A2는 기준 슬러리의 질화물층에 대한 연마 제거 속도의 변화를 나타낸 것이며, B2는 비교 슬러리의 질화물층에 대한 연마 제거 속도의 변화를 나타낸 것이다.
- 77> 도 17로부터 질화물층에 대한 산화물층의 연마 제거 속도의 선택비는 동일한 첨가제 농도하에서 질화물층의 제거속도에 대한 산화물층의 제거속도비를 나타낸다. 따라서, 첨가제 농도가 C2인 경우, 기준 슬러리의 선택비는 $R2/R1$ 이며, 비교 슬러리의 선택비는 $R3/R1$ 이다. 이 경우 작업자가 비교 슬러리를 사용하면서 상기 기준 슬러리에서와 동일한 선택비를 얻고자 하는 경우에는 비교 슬러리에 대하여 첨가제의 농도를 C2에서 C1으로 변경하면 동일한 선택비를 얻을 수 있게 된다. 이러한 방법에 의해 슬러리의 선택비를 첨가제의 농도만을 가지고 간단하게 원하는 값으로 간단히 제어할 수 있다.
- 78> 이상의 실시예들에 대해 상술하였지만, 본 발명은 첨부되는 특허청구범위의 기술적 사상 범위내에서 다양한 변형실시가 가능함은 물론이다.

【발명의 효과】

79> 본 발명에 의하면, 세리아 슬러리에서 음이온성 첨가제를 일정한 제어된 범위내에서 첨가함으로써 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시킬 수 있으며, 첨가제의 농도를 변화시켜 슬러리 조성물의 연마속도 선택비를 원하는 바에 따라 제어할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 세리아 슬러리 조성물에서 연마입자가 일정한 크기 이상의 다결정 입자인 것을 사용함으로써 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시킬 수 있다. 따라서 산화물층에 대한 디싱현상이 방지되어 표면 평탄화가 균일하게 이루어져 반도체 소자의 신뢰성이 향상된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

질화물층에 대하여 산화물층을 선택적으로 연마하여 제거하기 위한 화학기계적 연마용 슬러리 조성물로서, 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비가 40:1 이상이 되도록 상기 음이온성 첨가제의 농도가 제어되어 첨가된 것을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 세리아 연마입자는 다결정 입자임을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제는 수용성 폴리아크릴산 (polyacrylic acid) 또는 수용성 폴리카복실레이트(polycarboxylate) 임을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제의 농도는 전체 슬러리 조성물에 대하여 0.1 내지 0.6 중량%가 되는 것을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물.

【청구항 5】

표면에 단차가 형성되어 있으며, 상기 단차의 상위측 표면에 적어도 질화물층이 형성된 반도체기판을 준비하는 단계;



상기 단차를 매립하면서 상기 반도체기판의 표면을 평탄화하기 위한 산화물층을 상기 질화물층의 표면위로 소정의 두께가 유지되도록 증착하는 단계;

상기 질화물층의 표면이 노출되도록 상기 산화물층을 화학기계적 연마공정에 의해 제거하는 단계로서, 상기 화학기계적 연마공정에서는 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비가 40:1 이상이 되도록 상기 음이온성 첨가제의 농도가 제어되어 첨가된 슬러리 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 단차는 상기 반도체기판의 표면에 형성된 트랜치영역임을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 질화물층의 표면이 노출되기 전까지 실리카 슬러리를 사용하여 상기 산화물층을 화학기계적 연마공정에 의해 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서, 상기 세리아 연마입자는 다결정 입자인 것을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 9】

제 5 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제는 수용성 폴리아크릴산 (polyacrylic acid) 또는 수용성 폴리카복실레이트(polycarboxylate) 임을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 10】

제 5 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제의 농도는 전체 슬러리 조성물에 대하여 0.1 내지 0.6 중량%가 되는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 11】

제 5 항에 있어서, 상기 산화물층은 실리콘산화물층이며, 상기 질화물층은 실리콘질화물층임을 특징으로 하는 반도체소자의 표면 평탄화 방법.

【청구항 12】

질화물층에 대하여 산화물층을 선택적으로 연마하여 제거하기 위한 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법에 있어서,

상기 슬러리 조성물은 세리아 연마입자, 분산제 및 음이온성 첨가제를 포함하며, 상기 슬러리 조성물에서 상기 음이온성 첨가제의 농도를 변화시키면서 상기 질화물층에 대한 상기 산화물층의 연마속도의 선택비를 확인하는 단계; 및

상기 확인된 연마속도의 선택비를 기준으로 하여, 상기 슬러리 조성물의 원하는 선택비에 해당하도록 상기 음이온성 첨가제의 농도를 첨가함으로써 상기 슬러리 조성물의 선택비를 제어하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법.

**【청구항 13】**

제 12 항에 있어서, 상기 세리아 연마입자는 다결정 입자임을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법.

【청구항 14】

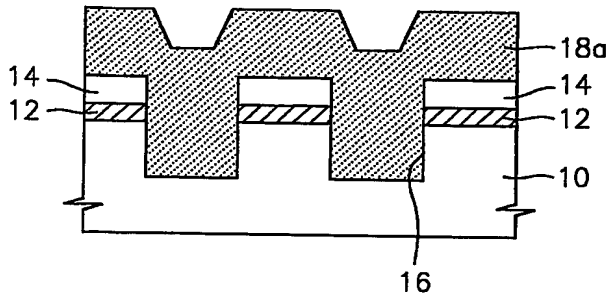
제 12 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제는 수용성 폴리아크릴산 (polyacrylic acid) 또는 수용성 폴리카복실레이트(polycarboxylate) 임을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법.

【청구항 15】

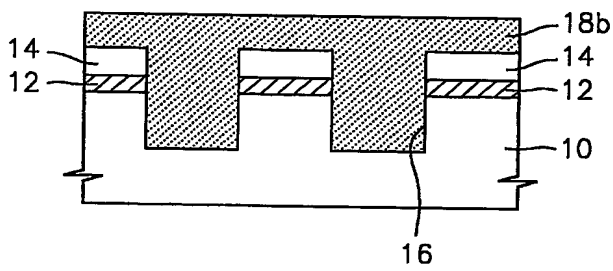
제 12 항에 있어서, 상기 음이온성 첨가제의 농도는 전체 슬러리 조성물에 대하여 0.1 내지 0.6 중량%가 되는 것을 특징으로 하는 화학기계적 연마용 슬러리 조성물의 선택비 제어방법.

【도면】

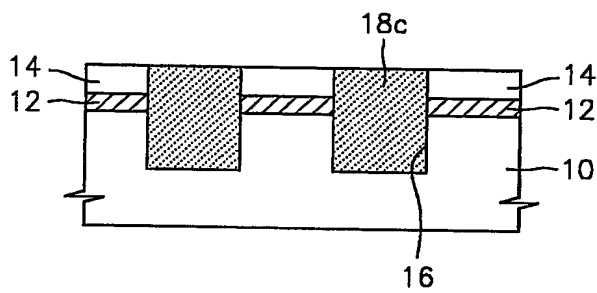
【도 1】



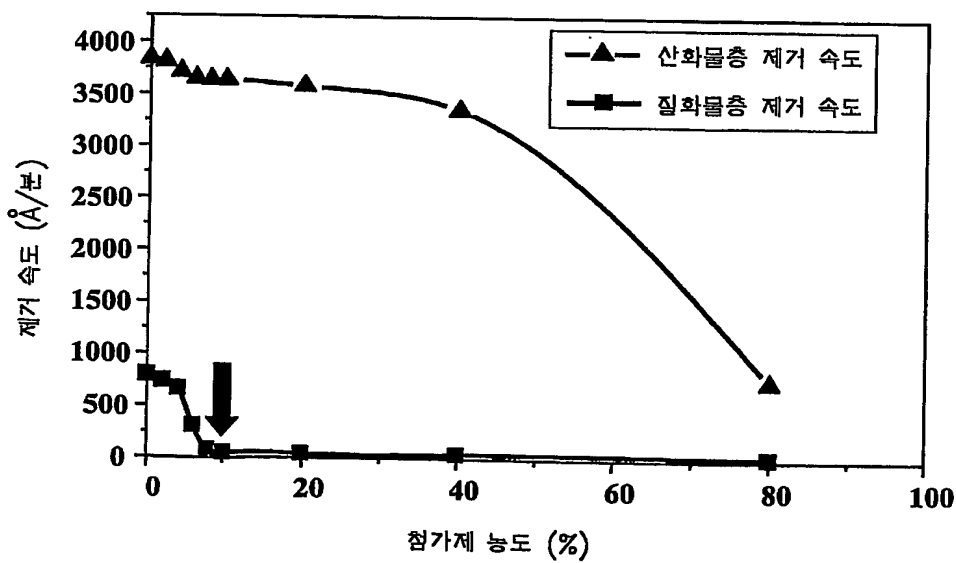
【도 2】



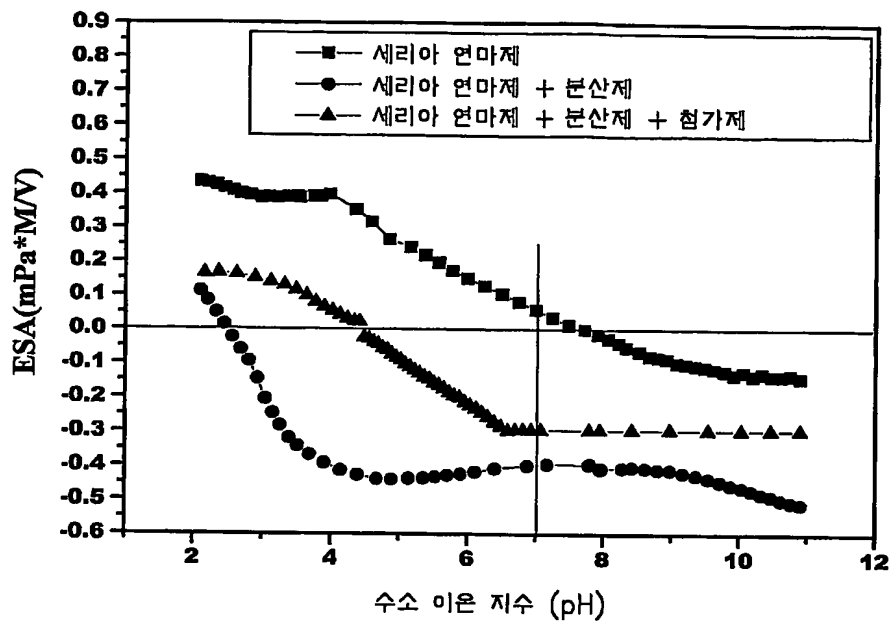
【도 3】



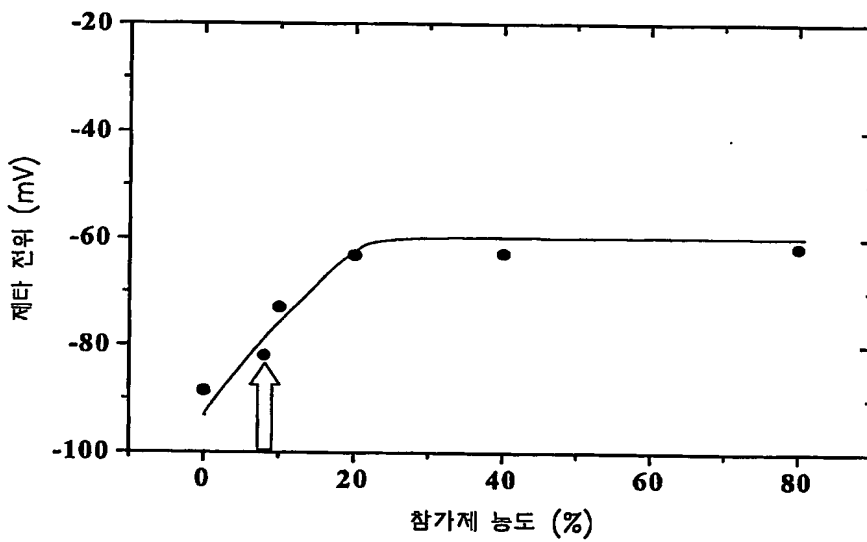
【도 4】



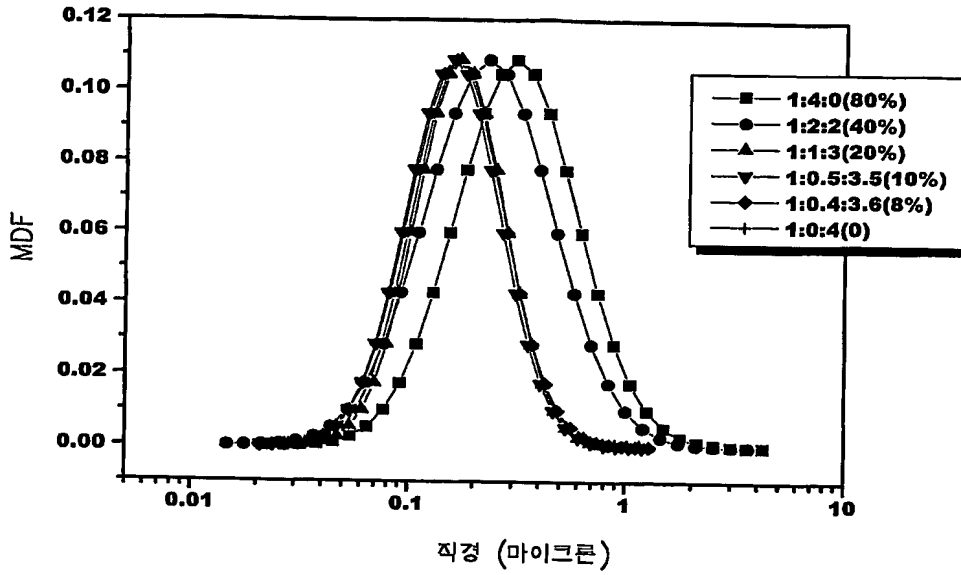
【도 5】



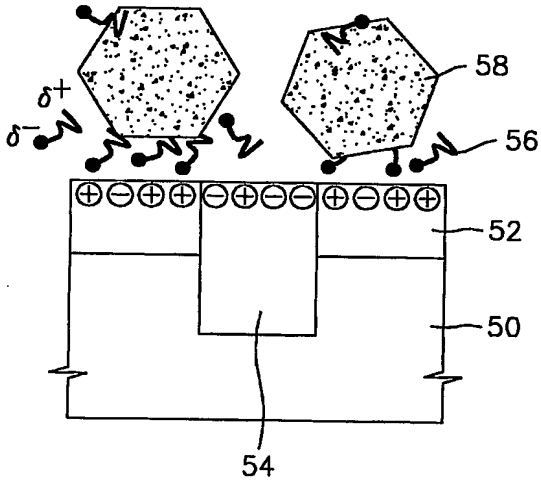
【도 6】



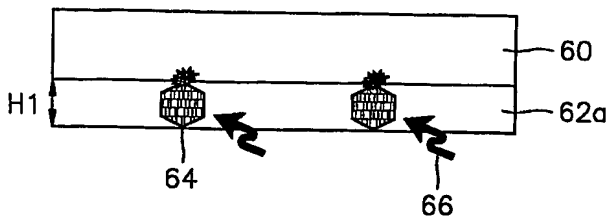
【도 7】



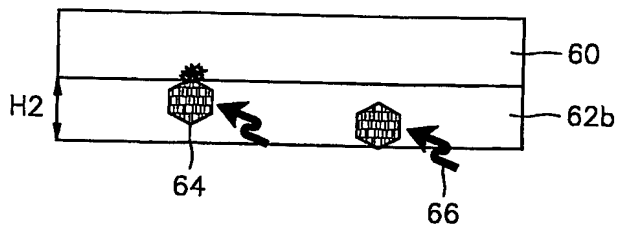
【도 8】



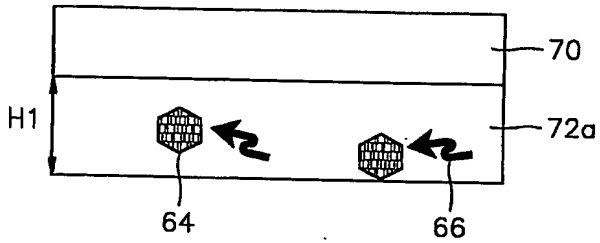
【도 9a】



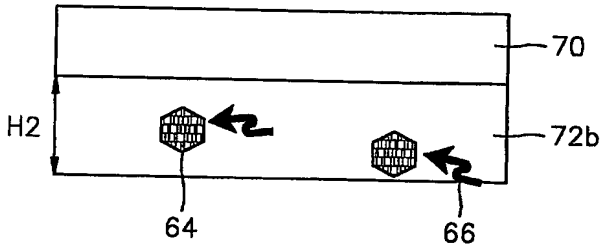
【도 9b】



【도 10a】



【도 10b】



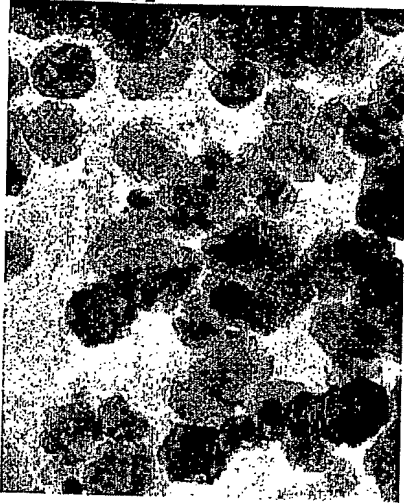
【도 11a】



슬러리 A

BEST AVAILABLE COPY

【도 11b】



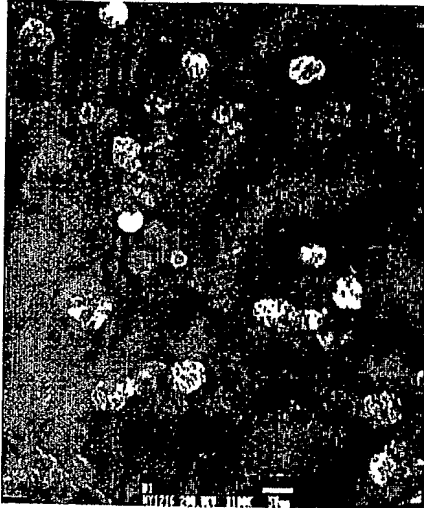
슬러리 B

【도 12a】



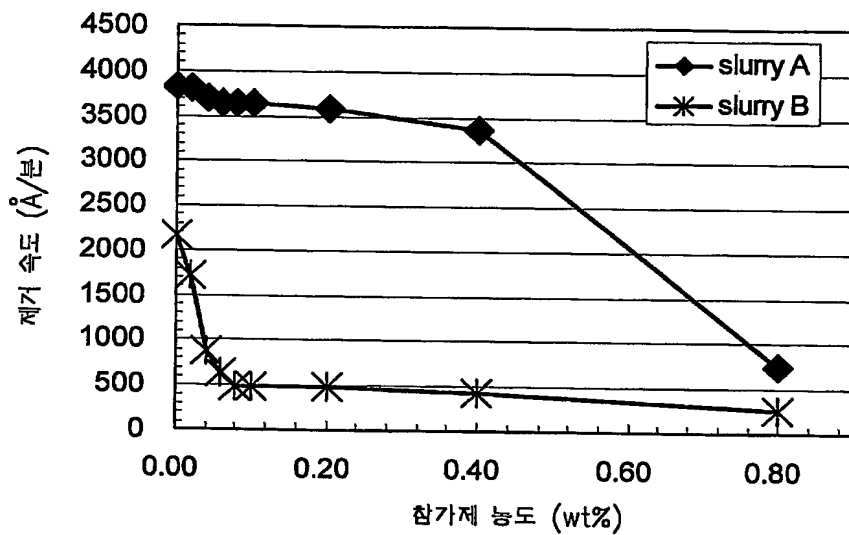
슬러리 A

【도 12b】

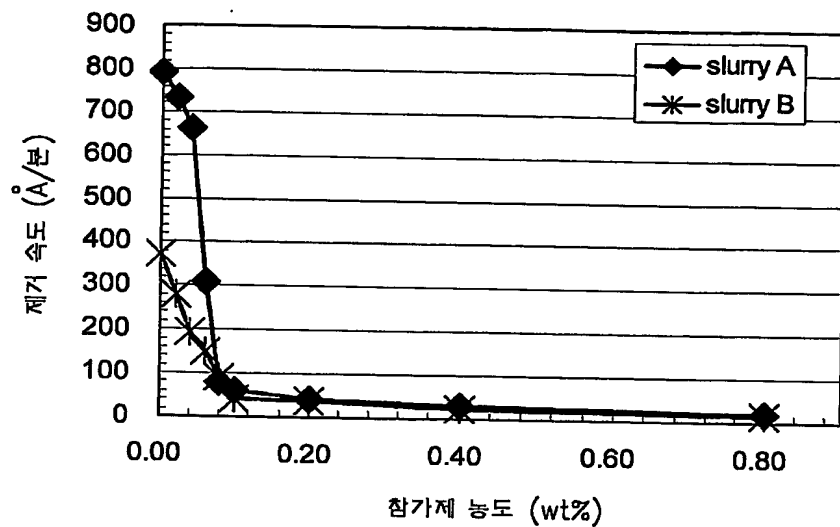


슬러리 B

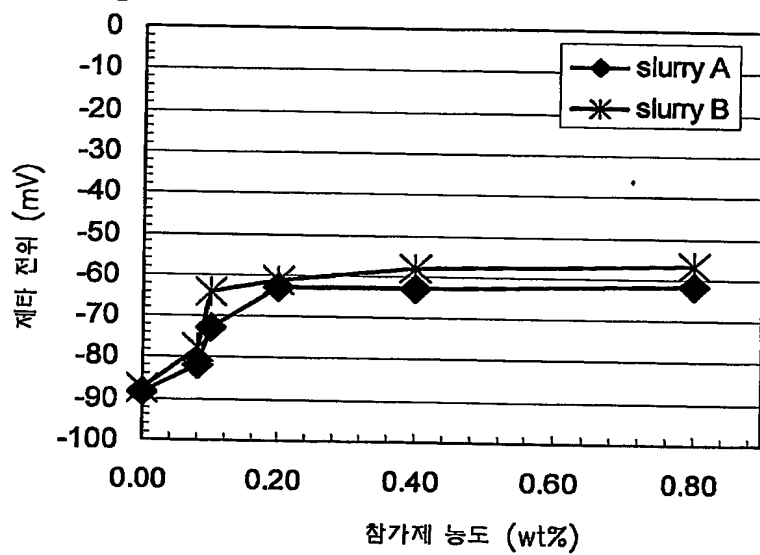
【도 13】



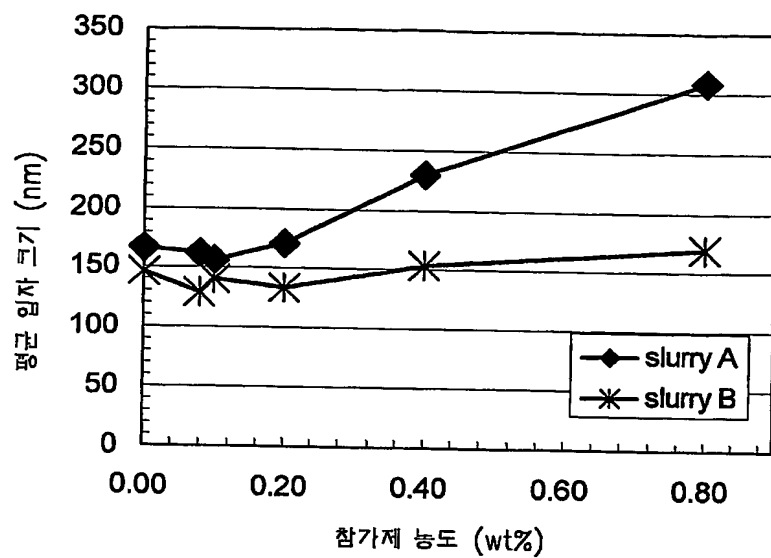
【도 14】



【도 15】



【도 16】



【도 17】

